

533,953

10/533953

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/044044 A1

- (51) 国際特許分類: C08K 9/02, C08L 101/00, 69/00, C01G 23/047 (KAWATO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 堀尾 慶彦 (HORIO, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014103
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 5 日 (05.11.2003) (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区 虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, DE, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2002-329533 2002 年 11 月 13 日 (13.11.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 川東 宏至

(54) Title: TITANIUM OXIDE FOR INCORPORATION INTO THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物配合用酸化チタン、熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which comprises (A) 40 to 98 wt.% thermoplastic resin and (B) 60 to 2 wt.% titanium oxide particles whose surface has been coated with a hydrous oxide and/or oxide of at least one metal selected from the group consisting of aluminum, silicon, zirconium, tin, cerium, titanium, and zinc, wherein the titanium oxide particles contain 80 to 97 wt.%, excluding 97 wt.%, titanium oxide ingredient and have total content of alkali metal cations and alkaline earth metal cations extractable with pure water of 120 wt.ppm or lower. The resin composition is excellent in reflectance and thermal stability in residence during molding into large products.

(57) 要約: 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂 40～98 質量%と、(B) 表面がアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、スズ、セリウム、チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の含水酸化物及び/又は酸化物で被覆された酸化チタン粒子 60～2 質量%とからなる熱可塑性樹脂組成物であって、該酸化チタン粒子は酸化チタン成分を 80 質量%以上 97 質量%未満含み、かつ純水中へのアルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの合計溶出量が 120 質量 ppm 以下のものであり、反射率と大型製品の成形時の滞留熱安定性に優れる樹脂組成物である。

WO 2004/044044 A1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物配合用酸化チタン、熱可塑性樹脂組成物及びその成形体

技術分野

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物等の熱可塑性樹脂組成物及びそれを用いた成形体に関し、さらに詳しくは、高反射率性や滞留熱安定性に優れた、ポリカーボネート樹脂組成物等の熱可塑性樹脂組成物、及びこの熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体に関するものである。

背景技術

ポリカーボネート樹脂は、機械的強度（特に、耐衝撃特性）、電気的特性、透明性などに優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして、OA機器や電気・電子機器分野、自動車分野などの様々な分野において幅広く利用されている。近年、液晶ディスプレイ分野にて、バックライト用途部材としてポリカーボネート製の高反射材が多用される傾向にある。中でも、モニター及びTVへの応用が目覚しく、画面サイズの拡大化に伴い、バックライト部材の大型化が進んでいる。これに伴いバックライトに用いられる反射板や反射枠、冷陰極管支持体等の反射材部品も大型化し、成形時の滞留時間がより長くなり、従来よりも厳しい成形条件下での滞留熱安定性が要望される傾向にある。さらには、近年のグローバル化のために、海外での製造が頻繁となり、成形技術や成形機の熟練度・完成度に依らず良好な製品を提供し得る条件幅の広い材料が望

まれている。

一方、従来、反射機能を付与するために、ポリカーボネート系樹脂やポリエステル系樹脂に酸化チタンを配合することが行われている。この場合、滞留熱安定性を向上させるために、酸化チタンを反応性シリコンで予め被覆する方法等で、例えばポリカーボネートと酸化チタンとの加水分解反応を抑制する方法が一般的に採用されている。配合組成物の反射率を向上させるために酸化チタンの配合量を増加させると、成形時の滞留熱安定性がますます低下し、成形体の反射率及び表面外観を低下させ、高反射性と成形時の滞留熱安定性を両立させることは、一般に困難であるという問題があった。

また、樹脂に十分な耐熱変色性と機械的強度を付与するために、塩基量が $20 \mu\text{mol/g}$ 以下である無機充填材を使用した樹脂組成物が開示されている（例えば、特開平 9-3211 号公報（第 1-4 頁）参照）。酸化チタンを配合することにより反射率を向上させるためには、酸化チタン粒子表面の、金属含水酸化物及び／又は金属酸化物、例えばシリカ・アルミナ被覆量を増やすことが望ましい（塩基量は $20 \mu\text{mol/g}$ 以上となる）。しかしながら、市販されている、シリカ・アルミナ被覆量の多い酸化チタン粒子をそのまま使用すると、滞留熱安定性が悪化する現象が見られ、上述の酸化チタンを反応性シリコンで予め被覆する方法のみでは、滞留熱安定性の向上に限界があった。

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、反射率と大型製品の成形時の滞留熱安定性に優れる、ポリカーボネート樹脂組成物等の熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究をした結果、熱可塑性樹脂と、表面がアルミニウム，ケイ素，ジルコニウム，スズ，セリウム，チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の含水酸化物及び／又は酸化物で被覆された酸化チタンを、それぞれ特定量配合した熱可塑性樹脂組成物、及びこの樹脂組成物を成形してなる成形体とその目的に適合することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

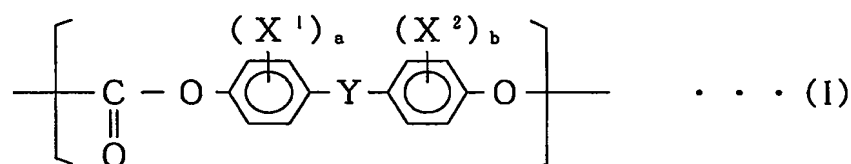
すなわち、本発明は、（Ａ）熱可塑性樹脂４０～９８質量％と、（Ｂ）表面がアルミニウム，ケイ素，ジルコニウム，スズ，セリウム，チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の含水酸化物及び／又は酸化物で被覆された酸化チタン粒子６０～２質量％とからなる熱可塑性樹脂組成物であって、該酸化チタン粒子は酸化チタン成分を８０質量％以上９７質量％未満含み、かつ純水中へのアルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの合計溶出量が１２０質量ｐｐｍ以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、及びこの熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、（Ａ）成分として用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）等のアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ），ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）等のポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂（ＰＥＮ），液晶樹脂（ＬＣＰ）等の無色透明樹脂を使用することが好ましい。これらは一種を単独で又は二種以上を組み合わせ

て用いることができる。使用される熱可塑性樹脂として、加水分解反応が問題となるカーボネート結合やエステル結合を分子骨格に有するポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、液晶樹脂を用いた場合に、滞留熱安定性の効果が顕著に現れる。これらの樹脂の中でもポリカーボネート系樹脂を単独で用いるか、あるいは熱可塑性樹脂中 50 質量%以上をポリカーボネート系樹脂とすることが、機械的強度を保持する上からも好ましい。

ポリカーボネート樹脂としては、種々のものが挙げられるが、一般式 (I)

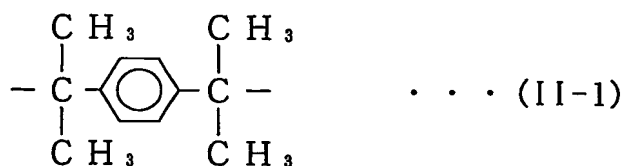


で表される構造の繰り返し単位を有する重合体が好適である。

上記一般式 (I) において、 X^1 及び X^2 は、それぞれ炭素数 1 ～ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。この X^1 及び X^2 はたがいに関係なく同一であっても異なってもよい。 a 及び b は、それぞれ X^1 及び X^2 の置換数を示し、0 ～ 4 の整数である。 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 はたがいに関係なく同一でも異なってもよく、 X^2 が複数ある場合、複数の X^2 はたがいに関係なく同一でも異なってもよい。

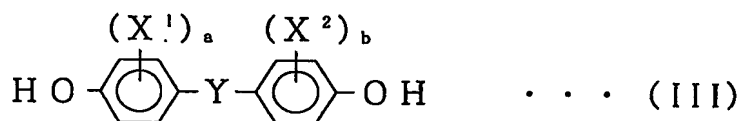
Y は単結合、炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチリレン基、ヘキシ

レン基など), 炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基 (例えばエチリデン基, イソプロピリデン基など), 炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基 (例えばシクロペンチレン基, シクロヘキシレン基など), 炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基 (例えばシクロペンチリデン基, シクロヘキシリデン基など), $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-CO-$ 結合又は式 (II-1) 若しくは式 (II-2)



で表される結合を示す。

上記重合体は、通常一般式 (III)



(式中、 X^1 , X^2 , a , b 及び Y は、上記定義と同じである。) で表される二価フェノールと、ホスゲンや炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

すなわち、例えば塩化メチレン等の溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲン等のカー

ボネート前駆体との反応により、或いは溶媒の存在下又は不存在下、二価フェノールと炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造することができる。

上記一般式 (III) で表される二価フェノールとしては様々なものが挙げられるが、特に 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称、ビスフェノール A〕が好ましい。ビスフェノール A 以外の二価フェノールとしては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。その他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

炭酸エステルとしては、例えばジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートなどが挙げられる。

上記二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させてポリカーボネートを製造する際に、必要に応じて分子量調節剤を用いることができる。この分子量調節剤については特に制限はなく、従来ポ

リカーボネートの製造において慣用されているものを用いることができる。このようなものとしては、例えばフェノール，p-クレゾール，p-tert-ブチルフェノール，p-tert-オクチルフェノール，p-クミルフェノール，ノニルフェノールなどの一価フェノールが挙げられる。

このポリカーボネート樹脂は、上記の二価フェノールの一種を用いたホモポリマーであってもよく、また二種以上を用いたコポリマーであってもよい。更に、多官能性芳香族化合物を上記一価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

また、数平均重合度5以上からなるオルガノシロキサンブロックからなるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体であってもよい。

さらには、各種のポリカーボネート樹脂二種以上からなる混合物であってもよい。

本発明の組成物において、(A)成分として用いられるポリカーボネート樹脂は、機械的強度、特にアイゾット衝撃強度及び成形性などの点から、粘度平均分子量(M_v)が13,000～30,000の範囲にあるもの、特に15,000～25,000の範囲にあるものが好ましい。

このような特性を有するポリカーボネート樹脂は、例えばタフロンFN3000A、FN2500A、FN2200A、FN1900A、FN1500A（商品名、出光石油化学（株）製）のような芳香族ポリカーボネート樹脂として市販されている。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂の配合量は40～98質量％であり、好ましくは70～95質量％である。熱

可塑性樹脂の配合量が40質量%未満であると、無機質の酸化チタンが多くなりすぎることとなるため、成形が困難となったり、耐衝撃性等の機械的物性も低下する。98質量%を超えると、(B)成分の酸化チタン粒子の使用量が少なすぎることとなるため、得られる成形体の反射率が向上しない。

(B)成分の酸化チタン粒子の配合量は60～2質量%であり、好ましくは30～5質量%である。酸化チタン粒子の配合量が2質量%未満であると、得られる成形体の反射率が向上しない。酸化チタン粒子の配合量が60質量%を超えると、成形が困難となったり、耐衝撃性等の機械的物性も低下する。

(B)成分の酸化チタン粒子は、酸化チタン粉末の表面が、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、スズ、セリウム、チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の含水酸化物及び／又は酸化物で被覆された粒子状のものである。(B)成分の酸化チタン粒子としては、酸化チタン成分を80質量%以上97質量%未満含むものが使用される。酸化チタン成分の含有量が97質量%以上であると、表面被覆層の金属含水酸化物及び／又は金属酸化物の量が少なくなり、得られた成形体の反射率を向上させることができない。また、酸化チタン成分の含有量が80質量%未満であると、粒子状表面の金属含水酸化物及び／又は金属酸化物の量が多くなるため、被覆層が厚くなりすぎることとなり、平衡吸水率(温度25℃、湿度55%における2時間後の水分量)の増加が著しく、平衡吸水率は0.5質量%を超えてしまい、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂の加水分解を招きやすいので好ましくない。従って、酸化チタン成分量は、好ましくは95～90質量%程度である。また、酸化チタン粒子の粒子サイズは、通常、0.1～0.5 μm 程度で

ある。酸化チタン粉末としては、ルチル型及びアナターゼ型のいずれも使用できるが、熱安定性、耐候性等の点で、ルチル型が好ましい。

表面被覆層の金属含水酸化物及び／又は金属酸化物の金属種としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、スズ、セリウム、チタン及び亜鉛から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。通常、シリカ及び／又はアルミナで被覆された酸化チタンが、性能とコストの観点から最も多様され、有用である。

通常、上記金属含水酸化物及び／又は金属酸化物で被覆された酸化チタン粒子は、水洗されて市販されているが、水洗の程度が高度ではないせいか、被覆工程で副生したアルカリ金属及びアルカリ土類金属が残留し、酸化チタン粒子の表面等にNa, Kを主とした、アルカリ金属陽イオン及び／又はアルカリ土類金属陽イオン（以下、金属陽イオンと称することがある。）が付着している。例えば、ケイ酸ナトリウムやアルミン酸ナトリウムと酸との中和により、酸化チタン表面がシリカ及び／又はアルミナで被覆される。酸として硫酸を用いる場合には、硫酸ナトリウムが副生塩として残留する。硫酸の代わりに塩酸を用いれば、塩化ナトリウムが残留することとなる。酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸及びシュウ酸等が挙げられるが、コスト面では硫酸が好ましく、性能面では、残留時の解離定数の観点から、リン酸、酢酸及びシュウ酸が好ましい。本発明に使用する酸化チタン粒子は、酸化チタン粒子から純水に抽出された水溶成分の、イオンクロマト分析による金属陽イオン（Li, Na, K, Mg, Ca）の合計量が120質量ppm以下である必要がある。これらの金属陽イオンの合計溶出量が120質量ppmを超えると、熱可塑性樹脂（特にポリカーボネート）と酸化

チタン粒子を主成分とする組成物の、成形加工時の滞留熱安定性が著しく低下する。金属陽イオンの純水への合計溶出量は、好ましくは70質量ppm以下、特に好ましくは40質量ppm以下である。

さらに、純水中へのアルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの合計溶出量をX（質量ppm）としたときに、 $\left[\text{酸化チタン粉末配合量（質量\%）} / \text{熱可塑性樹脂配合量（質量\%）} \right] \times \left[X \text{（質量ppm）} \right]$ の値が15質量ppm以下であることが好ましい。この値を15質量ppm以下とすることにより、成形加工時の滞留熱安定性を良好にすることができる。

また、酸化チタン粒子と配合量（質量%）対する酸化チタン中の金属陽イオン合計溶出量（質量ppm）の許容量の目安として、酸化チタンが10質量%の場合は120質量ppm以下であり、酸化チタンが15質量%の場合は90質量ppm以下であり、酸化チタンが20質量%の場合は60質量ppm以下であり、酸化チタンが30質量%の場合は35質量ppm以下であり、酸化チタンが40質量%の場合は23質量ppm以下が好ましい。この許容量を超えると、滞留熱安定性が低下する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物又は成形体において、純水により抽出される水溶成分のイオンクロマト分析による金属陽イオン（Li, Na, K, Mg, Ca）の合計量は、含有する酸化チタンに対して、3質量ppm以下とすることが好ましい。熱可塑性樹脂組成物への金属陽イオンの溶出量が3質量ppmを超えると、熱可塑性樹脂（特にポリカーボネート）と酸化チタン粒子を主成分とする組成物を成形したときの成形体の滞留熱安定性が著しく低下する。また、成形体より抽出される金属陽イオンの合計量を3質量ppm以下とすることで、滞留熱安定性が向上する。熱可塑性樹脂組成物又は成

形体への金属陽イオンの溶出量は、より好ましくは2質量ppm以下、さらに好ましくは1質量ppm以下である。

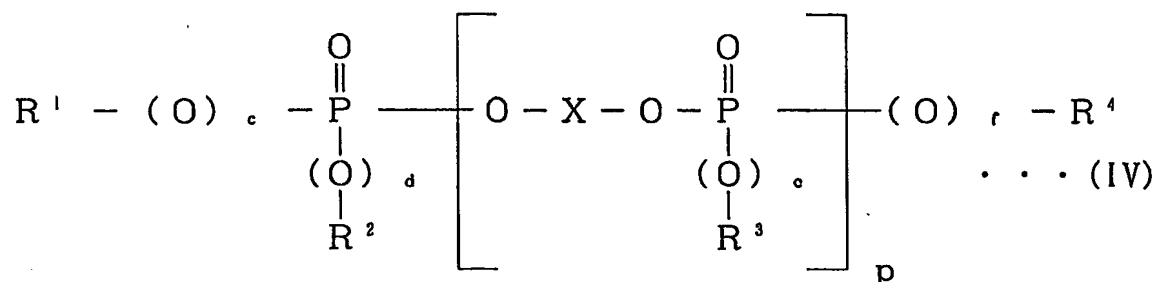
(A)成分の熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート系樹脂、あるいはポリカーボネート系樹脂と他の熱可塑性樹脂とのブレンド物である場合、酸化チタン粒子の配合量にもよるが、(C)成分としてオルガノポリシロキサンを、(A)熱可塑性樹脂と(B)酸化チタン粒子の合計量100質量部に対して、0.05～3質量部配合することが、ポリカーボネート系樹脂の分解を防ぐ上から好ましい。オルガノポリシロキサンの配合量が0.05質量%未満であると、ポリカーボネート樹脂が劣化し、分子量が低下するおそれがある。また、3質量%を超えると、成形体表面にシルバーが発生し、製品外観を低下させるおそれがある。

オルガノポリシロキサンとしては、アルキル水素シリコーン、アルコキシシリコーンなどが挙げられ、例えば、東レ・ダウコーニング社製のSH1107、SR2402、BY16-160、BY16-161、BY16-160E、BY16-161Eを好適に用いることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、(D)成分として難燃剤を配合してもよく、リン系難燃剤を(A)熱可塑性樹脂と(B)酸化チタン粒子の合計量100質量部に対して、0～7質量部配合することが好ましい。リン系難燃剤としては、リン酸エステル化合物が挙げられ、この成分のリン酸エステル化合物は、(B)成分中の酸化チタンとの相乗効果により、優れた難燃性を付与するとともに、熱可塑性樹脂組成物の熱成形性の安定化を向上させる作用も有するものである。リン酸エステル化合物としては、臭素などのハロゲン原子を含まないハロゲン非含有リン酸エステル化合物が、このものを

含有する成形品を廃棄処理した場合、環境汚染をもたらすおそれが少ない点から好ましい。

このようなハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、例えば一般式 (IV)



で表されるモノリン酸エステル、リン酸エステルオリゴマー又はポリリン酸エステルを挙げることができる。上記一般式 (IV) において、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ置換基を有していてもよいアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。Xは置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、c, d, e 及び f は、それぞれ 0 又は 1、p は 0 ～ 5 の数を示す。この p は、二種以上のリン酸エステルを混合して用いる場合には、各リン酸エステルの p の平均値で表される。上記アリール基及びアリーレン基における置換基としては、例えば炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フェニル基やトリル基などのアリール基などが挙げられる。これらの置換基は 1 個導入されていてもよく、複数導入されていてもよい。

この一般式 (IV) で表されるハロゲン非含有リン酸エステル化合物の例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリビフェニルホスフェートなどのモノリン酸エステル、及びこれらのリン酸エステルオリゴ

マー、フェニル・レゾルシンポリホスフェート、フェニル・ハイドロキノンポリホスフェート、フェニル・クレジル・レゾルシンポリホスフェート、フェニル・クレジルハイドロキノンポリホスフェート、テトラフェニル・レゾルシンジホスフェート、テトラフェニル・ハイドロキノンジホスフェート、フェニル・トリクレジル・レゾルシンジホスフェート、フェニル・トリクレジル・ハイドロキノンジホスフェート、テトラビフェニル・レゾルシンジホスフェート、テトラビフェニル・ハイドロキノンジホスフェートなどのポリリン酸エステルが挙げられる。これらの中で、ポリカーボネート樹脂組成物の熱成形時における金型付着を抑制する点から、リン酸エステルオリゴマー、ポリリン酸エステルが好適である。また、これらのモノリン酸エステル、リン酸エステルオリゴマー、ポリリン酸エステルは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の組成物において、(D)成分のリン酸エステル化合物は、(A)成分の熱可塑性樹脂と(B)成分の酸化チタン粒子との合計質量に基づき、リン元素として0.05～1.00質量%の割合で含有される。このリン元素の含有量が0.05質量%未満では、難燃性の向上効果及び酸化チタンに対する相乗効果が十分に発揮されないおそれがあり、また、1.00質量%を超えても上記効果の向上がさほど認められず、むしろ経済的に不利となる上、成形品の耐熱性が低下する傾向がみられる。難燃化の向上効果、成形品の耐熱性、経済性などの点から、リン元素の特に好ましい含有量は、(A)成分と(B)成分との合計質量に基づき、0.1～0.5質量%である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、(E)成分としてフッ素樹脂を合することにより、さらに高い難燃性が得られる。フッ素樹脂は、

(A) 熱可塑性樹脂と (B) 酸化チタン粒子の合計量 100 質量部に対して、0 ~ 1.0 質量部配合することが好ましい。フッ素樹脂としては、フィブリル形成能を有する平均分子量 500,000 以上のポリテトラフルオロエチレンが好ましい。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはドロッピング防止剤（着火樹脂の滴下防止剤）として機能する。

ここにフィブリル形成能とは、混練や射出成形において可塑化の剪断応力を受けた際にフィブリル化（繊維化）する性能を言い、高い難燃性を得る上で効果的である。

上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中でナトリウム、カリウムまたはアンモニウムーオキシジスルフィドの存在下に、1 ~ 100 psi 程度の圧力下、温度 0 ~ 200℃ 程度、好ましくは 20 ~ 100℃ で重合させることにより得られる。

このようにして得られたフィブリル形成能を有する PTFE の種類には特に限定されるものではないが、例えば ASTM 規格においてタイプ 3 に分類されるものが好適である。具体的商品としてはテフロン（登録商標）6-J（商品名，三井・デュポンフロロケミカル社製）、ポリフロン TFE D-1，ポリフロン TFE F-104（商品名，ダイキン工業社製）等が挙げられる。該タイプ 3 に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロン F5（商品名，モンテフルオス社製）、ポリフロン MPA FA-100 及びポリフロン TFE F201（商品名，ダイキン工業社製）等が挙げられる。

この (E) 成分のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の組成物において、必要に応じて用いられるこの（E）成分のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの含有量は特に制限はないが、上記（A）成分の熱可塑性樹脂と（B）成分の酸化チタン粒子との合計質量に基づき、0.01～1質量%の範囲が有利である。この量が0.01質量%未満ではドロッピング防止効果が十分に発揮されないおそれがあり、1質量%を超えてもその量の割には効果の向上はあまり認められず、むしろ経済的に不利となる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により各種添加剤、例えば酸化防止剤、滑剤（離型剤）、他の無機充填剤などを適宜含有させてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば上記（A）成分、（B）成分、及び必要に応じて用いられる（C）成分、（D）成分、（E）成分、各種添加剤を配合し、混練することにより調製することができる。該配合及び混練方法としては、通常の樹脂組成物に適用される方法がそのまま適用でき、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸または2以上の多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いる方法が好適である。なお、混練温度は特に限定されないが、通常240～340℃の範囲から好適に選ばれる。

このようにして得られた樹脂組成物を、通常の成形方法、例えば射出成形法や圧縮成形法などを用いて平板又は曲面板に成形することにより、本発明の成形体を得られる。この成形体は、例えば照明装置用や液晶ディスプレイバックライト用などに好ましく用いられるが、特に液晶ディスプレイバックライト用反射板として好適である。

本発明の成形体は、材料に臭素化合物を含有していないため、耐光性に優れ、長期間利用しても反射率の低下が少なく、良好な特性を示す等、従来にない優れた特性を備えたものである。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、金属陽イオン量は以下のようにして測定した。

(1) 酸化チタン粒子の場合

予め内部を純水で洗浄した容量 50 ～ 100 ミリリットルのポリエチレン製容器内に、試料 1 g を秤量し、純水 40 ミリリットルに懸濁させた。試料 1 g を 2 ミリリットルのメタノールに浸漬させた後、純水 38 ミリリットルを加えて懸濁させ、室温で 1 時間振とうした後、30 分間静置して粉体を沈降させた。次いで、シリンジに上澄み液部を抽出し、細孔径 0.45 μm のディスポーザブルシリンジフィルター（ジエールサイエンス社製、クロマトディスク）でろ過しながら、下記条件に設定したイオンクロマト装置（DX-120, DIONEX 社製）に打込み分析した。

(2) 組成物（ペレット）又は成形品の場合

酸化チタン粒子含有ペレット又は成形品 10 g をメチレンクロライド 100 ミリリットル溶解した後、さらに 40 ミリリットルの純水を加えて、1 時間浸とうした後、静置し、水相とメチレンクロライド相に分離させ、水相抽出液をシリンジに抽出し、細孔径 0.45 μm のディスポーザブルシリンジフィルター（ジエールサイエンス社製、クロマトディスク）でろ過しながら、下記条件に設定したイオンクロマト装置（DX-120, DIONEX 社製）に打込み分析した。

(3) イオンクロマト装置の分析条件

<カチオン分析条件>

カラム：IonPac CG12A+IonPac CS12A

溶離液：20ミリモル／リットル メタンスルホン酸

流量：1ミリリットル／min

サプレッサ：CSR S 4mm リサイクルモード

検出器：電気伝導度型

試料導入量：100マイクロリットル

<アニオン分析条件>

カラム：IonPac AG12A+IonPac AS12A

溶離液：2.7ミリモル／リットル Na_2CO_3 / 0.3ミリ
モル／リットル NaHCO_3

サプレッサ：ASRS 4mm リサイクルモード

検出器：電気伝導度型

試料導入量：100マイクロリットル

実施例 1～8

(1) 酸化チタン粒子の調製

市販の酸化チタンである石原産業（株）製の酸化チタン粒子5種（PF-726、CR-90、CR-85、PC-3、CR-63）を用意した。酸化チタン粒子PF-726は、表面がシリカ・アルミナ（合計5～6質量％）で被覆されたものであり、CR-90は、表面がシリカ・アルミナ（合計10質量％）で被覆されたものであり、CR-85は、表面がシリカ・アルミナ（合計12質量％）で被覆されたものであり、PC-3は、上記PF-726をポリシロキサンでコーティングしたものであり、CR-63は、表面がシリカ・アルミナ（合計2.5質量％）で被覆されたものである。

この市販の酸化チタンの金属陽イオン合計量をイオンクロマト分

析により測定した。その結果、PF-726は124質量ppm、CR-90は146質量ppm、CR-85は214質量ppm、PC-3は135質量ppm、CR-63は40質量40ppmの金属陽イオンを含むことを確認した。なお、その金属陽イオンの大部分はナトリウムイオンであった。次に、CR-63を除く4種の市販酸化チタン粒子に下記のような洗浄操作を施すことにより、酸化チタン粒子の水洗品を得た。

まず、純水にて酸化チタン粒子10質量%を含有するスラリーとし、このスラリーに塩酸水溶液を添加してpHを5.5に保持し、これを1時間攪拌し、水溶成分を抽出した後、上澄み液を捨てた。沈降した酸化チタンに純水を加え、吸引、ろ過、洗浄し、同一のろ過、洗浄操作を繰り返した。この操作を5回繰り返して行った。得られたケーキを熱風乾燥器にて乾燥させた後、回転数3000rpmにてカッターミキサー（株式会社フジマック社製、K55）にて解砕処理を2回行った。さらに、乳鉢で磨砕して酸化チタン粉末を得た。

得られた酸化チタン粉末の水洗品の金属陽イオン合計量をイオンクロマト分析により測定した。その結果、PF-726は20質量ppm、CR-90は50質量ppm、CR-85は60質量ppm、PC-3は90質量%ppmであった。これらの測定結果を第1表に示す。

第1表

酸化チタン粒子種	1	2	3	4	5
	市販酸化チタン PF-726	市販酸化チタン CR-90	市販酸化チタン CR-85	市販酸化チタン PC-3	市販酸化チタン CR-63
TiO ₂ 含有率(質量%)	94	90	88	93	97.5
水洗前の金属陽イオン 合計量(質量ppm)*1)	124	146	214	135	40
水洗前の金属 陽イオン個別量 (質量ppm)*1)	Li	1	1	1	1
	Na	120	142	128	33
	K	1	1	2	2
	Mg	1	1	1	1
	Ca	1	1	3	3
水洗後の金属陽イオン 合計量(質量ppm)*2)	20	50	60	90	—
水洗前の金属 陽イオン個別量 (質量ppm)*2)	Li	1	1	1	—
	Na	16	46	106	—
	K	1	1	1	—
	Mg	1	1	1	—
	Ca	1	1	1	—

* 1) 市販酸化チタン粉末の分析値

* 2) 純水による水洗処理品の分析値

(2) 熱可塑性樹脂組成物の製造

用いた原料は下記のとおりである。

- ① ポリカーボネート—ポリジメチルシロキサン共重合体 (PC—PDMS) : タフロンFC1700 [出光石油化学(株)製, $M_v = 18,000$, PDMS含有量3.5質量%]
- ② ポリカーボネート樹脂 (PC) : タフロンFN1700A [出光石油化学(株)製, $M_v = 18,000$]
- ③ ポリメチルメタクリレート樹脂 (PMMA) : スミベックスMHF [住友化学(株)社製]
- ④ ポリブチレンテレフタレート (PBT) : タベットN100U [三菱レーヨン(株)製]
- ⑤ ハロゲン非含有リン酸エステル (リン系難燃剤) : アデカスタブPFR [旭電化工業(株)製, フェニル・レゾルシンポリホスフェ

ート，リン含有量 10.8 質量%]

⑥ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) : アルゴフロン F5
[モンテフルオス社製]，フィブリル形成能有り，分子量 200 万
～ 300 万]

⑦オルガノポリシロキサン : SH1107、BY16-161 [東
レ・ダウコーニング・シリコン (株) 社製，粘度はそれぞれ $24 \text{ mm}^2 / \text{s}$ ， $27 \text{ mm}^2 / \text{s}$]

ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート-ポリジメチルシロキ
サン共重合体 (PC-PDMS)、その他の熱可塑性樹脂、洗浄済
酸化チタン粒子 (水洗品)、オルガノポリシロキサン、PTFE、
必要に応じてリン系難燃剤を第 2 表に示す配合割合で配合し、ベン
ト付き二軸押出機 [東芝機械 (株) 製，TEM-35B] によって、
温度 280°C で混練し、熱可塑性樹脂組成物のペレットを製造した。

得られたペレットは、各々 120°C で 5 時間熱風乾燥した後、成
形機 [住友重機械 (株) 製，住友ネスタール N515/150] を
用いて、 300°C の成形温度、 80°C の金型温度で、 $140 \text{ mm} \times$
 $140 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ の反射率測定用の平板を作製した。また、
射出成形機 [住友重機械 (株) 製，SH100] を用い、成形機に
て同時にピンゲート ($1 \text{ mm} \phi$) 2 個を有する箱形状の金型 (寸法
: $107 \text{ mm} \times 152 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ，肉厚 : 2 mm) を用いて、
成形温度 300°C 、金型温度 80°C 、130 秒の冷却時間 (成形サ
イクル時間 160 秒) を設けることにより、滞留時間を延長した場
合の成形品を作製し、この成形品について反射率及び成形品の外観
(シルバー発生の有無) を評価した。反射率は、LCM 分光光度計
MS2020 プラス (Macbeth 社) 製) による Y 値で評価し
た。外観は目視で判定した。また、パラメータ値 = [酸化チタン粉

末配合量（質量％）／熱可塑性樹脂配合量（質量％）］×〔未水洗又は水洗後の酸化チタン粒子中の金属陽イオン合計量（質量ppm）〕により、パラメータ値を求めた。結果を第2表に示す。

さらに、350トンの射出成形機（日精樹脂工業社製，AZ7000）にて、成形温度310℃、金型温度95℃の条件で、300mm×240mm×1mmの波板状の成形体を射出成形し、反射板を得た。

また、Tダイリップ（幅60cm）を具備した65mmφ単軸押出機（日立造船産業（株）製，SHT65-32DVg）を用いて、シリンダー温度260℃、ダイス温度240℃、ロール温度120～180℃にて、厚さ1mmの押出シートを得た。さらに、このシートを、プレス温度190℃で熱プレス成形して、300mm×240mm×1mmの波板状の成形体を得た。得られ波板状成形体上に光源を配置したところ、反射板として機能することが確認された。

比較例 1

実施例2において、酸化チタン粒子として、PF-726水洗品の代わりに市販の酸化チタン粒子CR-63（酸化チタン含有率97質量％）を使用した以外は、実施例2と同様にしてペレット等を作製し、同様の評価を行った。結果を第2表に示す。

比較例 2

実施例2において、酸化チタン粒子として、PF-726水洗品の代わりに洗浄前のPF-726を使用した以外は、実施例2と同様にしてペレット等を作製し、同様の評価を行った。結果を第2表に示す。

比較例 3

実施例3において、酸化チタン粒子として、CR-90水洗品の

代わりに洗浄前のCR-90を使用した以外は、実施例3と同様にしてペレット等を作製し、同様の評価を行った。結果を第2表に示す。

比較例4

実施例4において、酸化チタン粒子として、CR-85水洗品の代わりに洗浄前のCR-85を使用した以外は、実施例4と同様にしてペレット等を作製し、同様の評価を行った。結果を第2表に示す。

比較例5

実施例8において、酸化チタン粒子として、PC-3水洗品の代わりに洗浄前のPC-3を使用した以外は、実施例8と同様にしてペレット等を作製し、同様の評価を行った。結果を第2表に示す。

第2表-1

配合処方		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
熱可塑性樹脂 (質量部)	PC	84	84	84	84	60	
	PC-PDMS					20	60
	PMMA						
	PBT						
酸化チタン粒子 (質量部)	PF-726水洗品	16	16			20	40
	PF-726市販品						
	CR-90水洗品			16			
	CR-90市販品						
	CR-85水洗品				16		
	CR-85市販品						
	CR-63市販品						
	PC-3水洗品						
	PC-3市販品						
難燃剤(質量部)	PFR	3	5	5	5		
PTFE(質量部)	アルゴフロン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
オルガノポリシロ キサン(質量部)	BY16-161	0.8	0.8	0.8	0.8	1	2.5
	SH1107						
試験結果	ペレット中の金 属イオン合計量 (質量ppm)	1	1	2	2	1	3
	滞留熱安定性	◎	◎	◎	◎	◎	○
	反射率(Y値)	97.5	97.5	98.2	97.8	97.8	97.7
	パラメータ値 (質量ppm)	3.8	3.8	9.5	11.4	5.0	13.3

(注) 滞留安定性の評価

- ◎ : シルバーの発生がなく、かつ外観が良好である。
 ○ : シルバーの発生が殆どなく、かつ外観が良好である。
 × : シルバーが僅かに観察され、かつ外観が不良である。
 ×× : シルバーが多く観察され、かつ外観が不良である。
 ××× : シルバーが著しく観察され、かつ外観が不良である。

第2表-2

配合処方		実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂 (質量部)	PC-PDMS	65	65	84	84	84	84	65
	PMMA	25						
	PBT		25					25
酸化チタン粒子 (質量部)	PF-726水洗品							
	PF-726市販品				16			
	CR-90水洗品	10						
	CR-90市販品				16			
	CR-85水洗品							
	CR-85市販品						16	
	CR-63市販品			16				
	PC-3水洗品		10					
	PC-3市販品							10
難燃剤(質量部)	PFR			5	5	5	5	
PTFE(質量部)	アルゴフロン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
オルガノポリシロキサン(質量部)	BY16-161		0.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2
	SH1107	0.6						
試験結果	ペレット中の金属イオン合計量(質量ppm)	1	2	2	4	5	8	3
	滞留熱安定性	○	○	◎	×	×	×	×
	反射率(Y値)	97.4	97.5	95.8	97.5	97.9	98.2	98.2
	パラメータ値(質量ppm)	5.6	10	7.6	23.6	27.8	40.8	15

(注) 滞留安定性の評価

- ◎ : シルバーの発生がなく、かつ外観が良好である。
 ○ : シルバーの発生が殆どなく、かつ外観が良好である。
 × : シルバーが僅かに観察され、かつ外観が不良である。
 ×× : シルバーが多く観察され、かつ外観が不良である。
 ××× : シルバーが著しく観察され、かつ外観が不良である。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、不純物の除去により性状が調整された酸化チタンが配合されているため、滞留熱安定性、高反射性、表面外観に優れるものである。従って、本発明の熱可塑性樹脂樹脂組成物は、例えば、OA機器、電気・電子分野などで好適に用いられる。

請求の範囲

1. (A) 熱可塑性樹脂 40～98質量%と、(B) 表面がアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、スズ、セリウム、チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の含水酸化物及び／又は酸化物で被覆された酸化チタン粒子 60～2質量%とからなる熱可塑性樹脂組成物であって、該酸化チタン粒子は酸化チタン成分を 80質量%以上 97質量%未満含み、かつ純水中へのアルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの合計溶出量が 120質量ppm以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。
2. (B) 成分の金属の含水酸化物及び／又は酸化物が、シリカ及び／又はアルミナである請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
3. さらに、純水中へのアルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの合計溶出量を X (質量ppm) としたときに、 $\left[\frac{\text{酸化チタン粉末配合量 (質量\%)}}{\text{熱可塑性樹脂配合量 (質量\%)}} \right] \times [X \text{ (質量ppm)}]$ の値が 15質量ppm以下である請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
4. (A) 成分の熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート系樹脂又はポリカーボート系樹脂と他の熱可塑性樹脂とのブレンド物である請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
5. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物 100質量部に

対して、(C)オルガノポリシロキサン0.05～3質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

6. アルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの熱可塑性樹脂組成物への溶出量が、酸化チタンに対して3質量ppm以下である請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

7. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体。

8. 成形体が、押出成形体又は射出成形体のいずれかである請求の範囲第7項記載の成形体。

9. 射出成形体が反射板である請求の範囲第8項記載の成形体。

10. アルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの成形体への溶出量が、酸化チタンに対して3質量ppm以下である請求の範囲第7項記載の成形体。

11. 表面がアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、スズ、セリウム、チタン及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の含水酸化物及び／又は酸化物で被覆された酸化チタン粒子であって、該酸化チタン粒子は酸化チタン成分を80質量%以上97質量%未満含み、かつ純水中へのアルカリ金属陽イオン及びアルカリ土類金属陽イオンの合計溶出量が120質量ppm以下であることを特徴とする酸化チタン粒子。

12. 金属の含水酸化物及び／又は酸化物が、シリカ及び／又はアルミナである請求の範囲第11項記載の酸化チタン粒子。

13. さらにオルガノポリシロキサンにて表面が被覆されている請求の範囲第11項記載の酸化チタン粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08K9/02, C08L101/00, 69/00, C01G23/047

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08K9/02, C08L101/00, 69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-316314 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 09 December, 1997 (09.12.97), All references (Family: none)	1-13
A	JP 9-316315 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 09 December, 1997 (09.12.97), All references (Family: none)	1-13
A	JP 2002-156511 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 31 May, 2002 (31.05.02), All references (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2004 (10.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-128912 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 25 May, 1993 (25.05.93), All references (Family: none)	1-13
A	WO 01/40380 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 07 June, 2001 (07.06.01), All references & EP 1234857 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08K9/02, C08L101/00, 69/00 C01G23/047		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08K9/02, C08L101/00, 69/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-316314 A (帝人化成株式会社) 1997. 12. 09, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 9-316315 A (帝人化成株式会社) 1997. 12. 09, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-156511 A (出光石油化学株式会社) 2002. 05. 31, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 5-128912 A (松下電工株式会社) 1993. 05. 25, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10. 02. 2004	国際調査報告の発送日 02. 3. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 印	4 J 8 4 1 6
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14103

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>一なし)</p> <p>WO 01/40380 A1 (大塚化学株式会社) 2001. 06. 07, 全文献 & EP 1234857 A1</p>	1-13